

HALOGEN-CONTAINING POLYETHER AND ITS USE**Publication number:** JP1131132**Publication date:** 1989-05-24**Inventor:** TOTSUKA TAKASHI; ISHIKAWA SUEYOSHI; KUBO KATSUYOSHI; HONDA YOSHITAKA; KATAOKA TOKUO**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:**

- international: C07C43/13; C07C41/00; C07C43/174; C07C43/178; C07C51/00; C07C59/135; C07C67/00; C07C69/708; C07C213/00; C07C217/84; C07C231/00; C07C235/06; C07C235/16; C08G65/22; C08G65/32; C10M105/54; C10M107/38; G11B5/71; C10N40/00; C10N40/18; C10N40/36; C10N50/02; C07C41/00; C07C43/00; C07C51/00; C07C59/00; C07C67/00; C07C69/00; C07C213/00; C07C217/00; C07C231/00; C07C235/00; C08G65/00; C10M105/00; C10M107/00; G11B5/71; (IPC1-7): C07C43/13; C07C43/174; C07C59/135; C07C69/708; C07C93/14; C07C103/167; C07C103/34; C07C103/365; C08G65/22; C08G65/32; C10M105/54; C10M107/38; C10N40/00; C10N40/18; C10N50/02

- european:**Application number:** JP19880137664 19880602**Priority number(s):** JP19880137664 19880602; JP19870139516 19870602; JP19870186020 19870724

Report a data error here

Abstract of JP1131132

NEW MATERIAL:A compound having recurring structural units of formula I (a-f are 0 or positive integers where $2 \leq a+b+c+d+e+f \leq 200$, and $a+c+d+f \geq 1$) and at least one of terminal groups selected from formulas: -CH₂OH, -COOR<1>, -CONR<1>R<2>, -COOR<2>Ph and -R<2>Ph (R<1> is H, 1-5C alkyl, aromatic group; R<2> is divalent organic group; Ph is aromatic group). **USE:**A starting substance of lubricant and mold release agent for magnetic recording media. **PREPARATION:**For example, a compound of formula II is used as a starting substance, and hydrolyzed with 2-10 fold molar amount of water at 20-100 deg.C to give the compound of formula III. Or, an alcohol is added dropwise to the compound of formula II in an amount of 1.1-2 moles based on the compound in a solvent under reflux to give the corresponding ester.

-(CH,CF,CF,0)a-(CHCICF,CF,0)b-
 (CCL,CF,CF,0)c-(CHFCF,CF,0)d-
 (CFCICF,CF,0)e-(CF,CF,CF,0)f-

I

F(CF,CF,CF,0)g-CF,CF,COF

II

F(CF,CF,CF,0)h-CF,CF,COOH

III

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平1-131132

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)5月24日
C 07 C 43/13 7419-4H
43/174 C-7419-4H
59/135 8318-4H※
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 含ハロゲンポリエーテルおよびその用途
⑯ 特 願 昭63-137664
⑰ 出 願 昭63(1988)6月2日
優先権主張 ⑱ 昭62(1987)6月2日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-139516
㉑ 昭62(1987)7月24日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭62-186020
㉔ 発 明 者 東 塚 崇 志 大阪府三島郡島本町若山台1-5-9-401
㉕ 発 明 者 石 川 末 良 大阪府岸和田市土生町1015
㉖ 発 明 者 久 保 勝 義 大阪府吹田市穂波町11-40
㉗ 発 明 者 本 多 良 隆 大阪府摂津市一津屋2-21-21
㉘ 発 明 者 片 岡 徳 雄 京都府京都市右京区宇多野法安寺町13-3
㉙ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービ
ル
㉚ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名
最終頁に続く

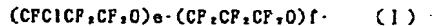
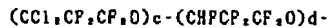
明 細 書

1. 発明の名称

含ハロゲンポリエーテルおよびその用途

2. 特許請求の範囲

1. 式:



[式中、a、b、c、d、eおよびfはそれぞれ0または正の整数であって、 $2 \leq a+b+c+d+e+f \leq 200$ および $a+c+d+f \geq 1$ を満足する数である。]

で示される繰り返し単位構造と、式:



[上記式中、R¹は水素、炭素数1~5のアルキル基または芳香族基、R²は二価の有機基、Phは芳香族基である。]

で示される基少なくとも1つの末端基とを有する含ハロゲンポリエーテル。

2. 特許請求の範囲第1項記載の含ハロゲンポ

リエーテルを主成分とする磁気記録媒体用潤滑剤。

3. 発明の詳細な説明

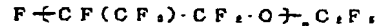
[産業上の利用分野]

本発明は、新規含ハロゲンポリエーテルおよび該含ハロゲンポリエーテルを主成分とする磁気記録媒体用潤滑剤に関する。

[従来の技術]

磁気記録媒体の進歩につれて、記録ヘッドと磁性面の間の潤滑性に注目が集まっている。

従来、有効な潤滑剤の1つとして、パーフルオロポリエーテル、例えば構造式:



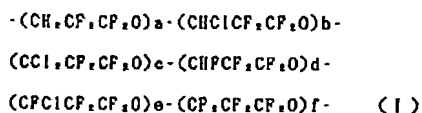
を有するもの(米国デュポン社製クライトックスなど)が知られているが、このパーフルオロポリエーテルを潤滑剤として使用した磁気記録媒体の耐久性は充分ではない。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の課題は、磁気記録媒体に良好な耐久性を与える磁気記録媒体用潤滑剤として有用な含ハロゲンポリエーテルを提供することにある。

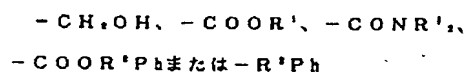
[課題を解決する為の手段]

本発明によれば、上記課題は、式：



[式中、a、b、c、d、eおよびfはそれぞれ0または正の整数であって、 $2 \leq a+b+c+d+e+f \leq 200$ および $a+c+d+f \geq 1$ を満足する数である。]

で示される繰り返し単位構造と、式：



[上記式中、R'は水素、炭素数1～5のアルキル基または芳香族基、R'は二価の有機基、Phは芳香族基である。]

で示される基少なくとも1つの末端基とを有する含ハロゲンポリエーテル、該含ハロゲンポリエーテルを主成分とする磁気記録媒体用潤滑剤により解決される。

上記式中、R'は、好ましくは1～2個のエーテル結合を含むことがある炭素数1～5のアルキル

[式中、nの平均値は2.5である。]

(2)



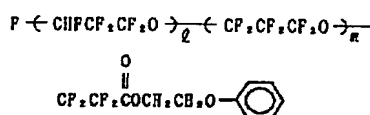
[式中、lとnの合計の平均値は2.0であり、lとnの比は8:2または7:3である。]

(3)



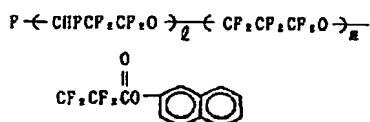
[式中、lとnの合計の平均値は2.0であり、lとnの比は9:1である。]

(4)



[式中、lとnの合計の平均値は2.0であり、lとnの比は7:3である。]

(5)

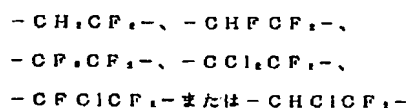


レン基である。また、芳香族基は、一般に炭素数6～18の芳香族基、たとえばフェニル、ナフチルなどを包含し、これら芳香族基はハロゲン原子、アミノ基などの置換基を有していてもよい。

本発明において、含ハロゲンポリエーテルは、その分子の両末端に上記末端基を有してもよく、またはその片末端のみに上記末端基を有してもよい。

式(1)中、各括弧内の繰り返し単位はランダムに配列していてもよく、必ずしも上記の順に配列していることを意味するものではない。

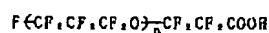
また、含ハロゲンポリエーテルの繰り返し単位構造(1)と末端基とは、通常式：



で示される基などを介して結合されている。

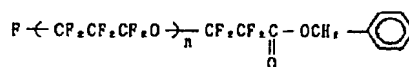
含ハロゲンポリエーテルを例示すれば、以下のとおりである。

(1)



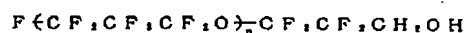
[式中、lとnの合計の平均値は2.0であり、lとnの比は7:3である。]

(6)



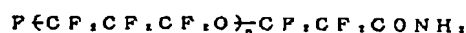
[式中、nの平均値は2.5である。]

(7)



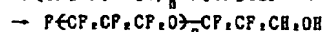
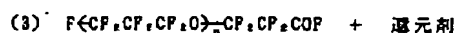
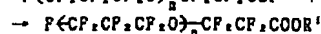
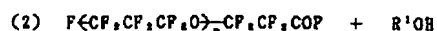
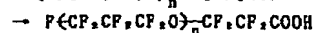
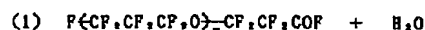
[式中、nの平均値は2.0である。]

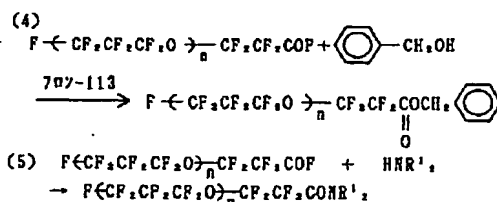
(8)



[式中、nの平均値は2.0である。]

含ハロゲンポリエーテルは、例えば、以下の反応式に従って製造することができる。





上記の各反応(1)～(5)における反応条件は以下の通りである。

反応(1)

この加水分解反応は、アシルフルオライドに対してモル比で2～10倍の水を加え、よく攪拌し、反応温度20～100℃で行う。溶存するフッ化水素と水を減圧加熱により除去することにより、目的化合物を得ることができる。

反応(2)

このエステル化反応は、通常溶媒(たとえばトリクロロトリフルオロエタン)中、アシルフルオライドに、モル比で1.1～2倍のアルコールを滴下して溶媒還流条件下で加熱して行う。反応終了後、過剰のアルコールと溶媒およびフッ化水素を留去することにより、目的化合物を精製して得

例えば、トリクロロトリフルオロエタン、パーフルオロトリブチルアミンなどで反応混合物を抽出することである。フルオロポリエーテルアルコールと抽出溶媒との混合物が下層として分離するので、この下層を取り出した後、抽出溶媒を蒸留により除去し、純粋なフルオロポリエーテルアルコールを得る。

反応(4)

この反応は、反応(2)のエステル化反応と同様の条件で行う。

反応(5)

たとえばアシルフルオライドをトリクロロトリフルオロエタンに加え、これにアンモニアを吹き込むか、対応するアミンを加え、反応混合物をフィルターで濾過した後、トリクロロトリフルオロエタンを減圧留去して、目的化合物を得る。

本発明の含ハロゲンポリエーテル(1)を潤滑剤として用いて磁性体上に潤滑層を形成するには、例えば本発明の含ハロゲンポリエーテルをトリクロロトリフルオロエタン、フロン-316などの有

ることができる。

反応(3):

還元剤として、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムリチウムなどを使用する。還元剤の量は、限定されるものではないが、アシルフルオライドの還元されるべきカルボニル基1モルに対して1～2モルであることが好ましい。

還元反応は、反応溶媒中で行うことが好ましい。反応溶媒として、エーテル類、例えば、ジグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグライム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)などを使用する。好ましい反応温度は、アシルフルオライドの種類などによって異なり限定されるものではないが、通常、0～160℃であり、好ましい反応時間は、使用反応温度などによって異なり限定されるものではないが、通常、2～10時間である。

反応溶媒としてエーテル類を使用した場合に、生成したフルオロポリエーテルアルコールを反応混合物から精製する1つの方法は、抽出溶媒、例

機溶剤に溶解して磁性体上に吹きつけるか、磁性体全体を溶液に浸漬してコーティングすればよい。溶液の濃度は、通常0.01～0.5重量%である。
[発明の効果]

本発明の含ハロゲンポリエーテルは、磁気記録媒体用潤滑剤として、または末端にアルコール性水酸基を有するものは離型剤の原料として有用である。本発明の含ハロゲンポリエーテルを潤滑剤として使用した磁気記録媒体は、優れた耐久性を示す。

[実施例]

次に、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

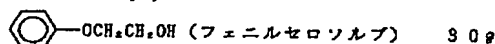
実施例 1

$F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2COF$ (nの平均値=25)
100gと水10gをポリテトラフルオロエチレン製フラスコ中で60℃で10時間反応させた。エバポレーターで反応混合物から水を除去した。IR分析によれば、 1890 cm^{-1} の吸収が消滅し、 1780 cm^{-1} の吸収が現れた。この分析結果から、生成物は

$F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2COOH$ (nの平均値=25)
であることが分かった。

実施例 2

$F(CH_2CF_2CF_2O)_l(CF_2CF_2CF_2O)_m-CF_2CF_2COF$ 100g
(lとmの合計の平均値は20であり、lとmの比は7:3である。)



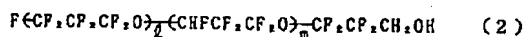
および

フロン-113 100g

ロエタン)溶液中に0.1重量%で存在するように調製した潤滑塗料をスピコートし、厚さ100μmの潤滑層を形成した。このようにして潤滑化したディスクについてCSSテスターにより、耐久性テストを行ったところ、5万回以上経過しても、ヘッドクラッシュが生じなかった(テストディスク枚数:10枚)。

実施例 4

含ハロゲンポリエーテル(1)に代えて式:



[式中、lとmの合計の平均値は20であり、lとmの比は8:2である。]

で示される含ハロゲンポリエーテルを使用する以外は、実施例3と同様の手順を繰り返した。CSSテスターによる耐久性テストにおいて、5万回以上経過しても異常が生じなかった(テストディスク枚数:5枚)。

実施例 5

最上層にカーボン層を有するスパッタ型のハードディスクを、式(4):

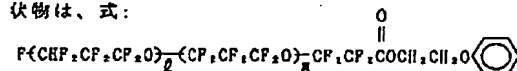
を還流器および攪拌機付きのテトラフルオロエチレン製フラスコ中で3時間強く攪拌した。静置後、分液ロートで下層を回収し、水300gで3回水洗した。

エバポレーターで100℃まで加熱し、水分と微量のフェニルセロソルブを除去した。

その後、小粒状(60~100メッシュ)シリカゲル10gを加え、室温で10時間攪拌後、0.2μmマイクロポアフィルターで濾過し、油状物98gを得た。

元素分析IRおよびNMR分析の結果、この油

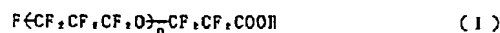
状物は、式:



で表される化合物であった。

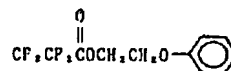
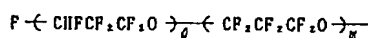
実施例 3

塗布型のハードディスクに、式:



[式中、nの平均値は25である。]

で示される含ハロゲンポリエーテルがダイフロン113(ダイキン(株)製、トリクロロトリフルオ



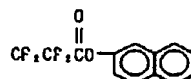
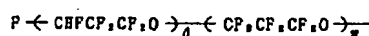
[式中、lとmの合計の平均値は20であり、lとmの比は7:3である。]

で示される含ハロゲンポリエーテルの0.05重量%ダイフロン113(ダイキン(株)製、トリクロロトリフルオロエタン)溶液中に浸漬し、5cm/分の割合で引きあげた。引き上げ終了後、風乾し、含ハロゲンポリエーテルからなる膜厚100μmの潤滑層を形成した。

このディスクについてCSSテスターにより耐久性テストを行ったところ、2万回以上経過しても異常が生じないことが確認された。

実施例 6

含ハロゲンポリエーテル(4)に代えて式(5):

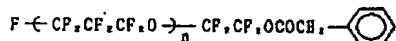


[式中、 l と n の合計の平均値は20であり、 l と n の比は7:3である。]

で示される含ハロゲンポリエーテルを使用する以外は、実施例5と同様の手順を繰り返した。CSSテスターによる耐久性テストにおいて、2万回以上経過しても異常が生じないことが確認された。

実施例7

含ハロゲンポリエーテル(4)に代えて式(6):

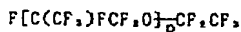


[式中、 n の平均値は25である。]

で示される含ハロゲンポリエーテルを使用する以外は、実施例5と同様の手順を繰り返した。CSSテスターによる耐久性テストにおいて、2万回以上経過しても異常が生じないことが確認された。

比較例1

含ハロゲンポリエーテル(1)に代えて式:



で示される含ハロゲンポリエーテル(米国デュポン社製クライトックス、平均分子量:4000)を

を加えて攪拌し、放置すると2層に分離した。有機層(下層)を分液ロートで分液した後、2ℓの水で3回水洗した。ロータリーエバポレータでトリクロロトリフルオロエタンを除去したのち、真空蒸留装置で低沸分を除去し、1400gの油状物を回収した。この油状物について赤外分光分析を行ったところ、原料のアシルフルオライドに起因するカルボニル基の吸収は検出されず、水酸基の吸収が出現していた(第1図参照)。

実施例9

500mlガラス製3ツロフラスコにテトラグライム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)130g、NaBH₄10gを入れ、攪拌しながら、式:



[式中、 m と n の合計の平均値は20であり、 m と n の比は7:3である。]

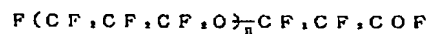
で示されるアシルフルオライド150gを1時間かけて滴下し、滴下終了後、100℃に加熱して2時間反応を続けた。実施例8と同様にして生成

用いる以外は実施例3を繰り返した。CSSテスターによる耐久性テストにおいて、3000回~7000回でヘッドクラッシュを生じた(ディスクテスト枚数:5枚)。

本発明の磁気記録媒体用潤滑剤は、末端が安定化された含ハロゲンポリエーテルから成る潤滑剤に比較して、向上した耐久性、例えば2~20倍の耐久性を与えることがわかる。

実施例8

5ℓ容のガラス製3ツロフラスコにジグライム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)1000g、NaBH₄57gを入れ、攪拌しながら、式:



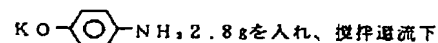
[式中、 n の平均値は20である。]

で示されるアシルフルオライド1520gを2時間かけて滴下し、滴下終了後、80℃に加熱し2時間反応を続けた。加熱を止め、室温まで冷却し、水2ℓをゆっくり滴下した。次いで、トリクロロトリフルオロエタン(商品名ダイフロンソルベントS-3、ダイキン工業株式会社製)1500ml

物を精製し、130gの油状物を回収した。油状物の赤外分光分析により、カルボニル基が消失し、アルコール基が形成していることが確認された。

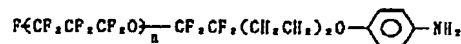
実施例10

還流器付き200ml三ツロフラスコにトリクロロトリフルオロエタン100mlおよび



に、 $F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2(CH_2CH_2)_2I$

(n の平均=20)71.9gを滴下した。5時間後、トリクロロトリフルオロエタンを留去し、フィルターで濾過して液状生成物70.0gを得た。生成物をNMRおよびIRで分析したところ、



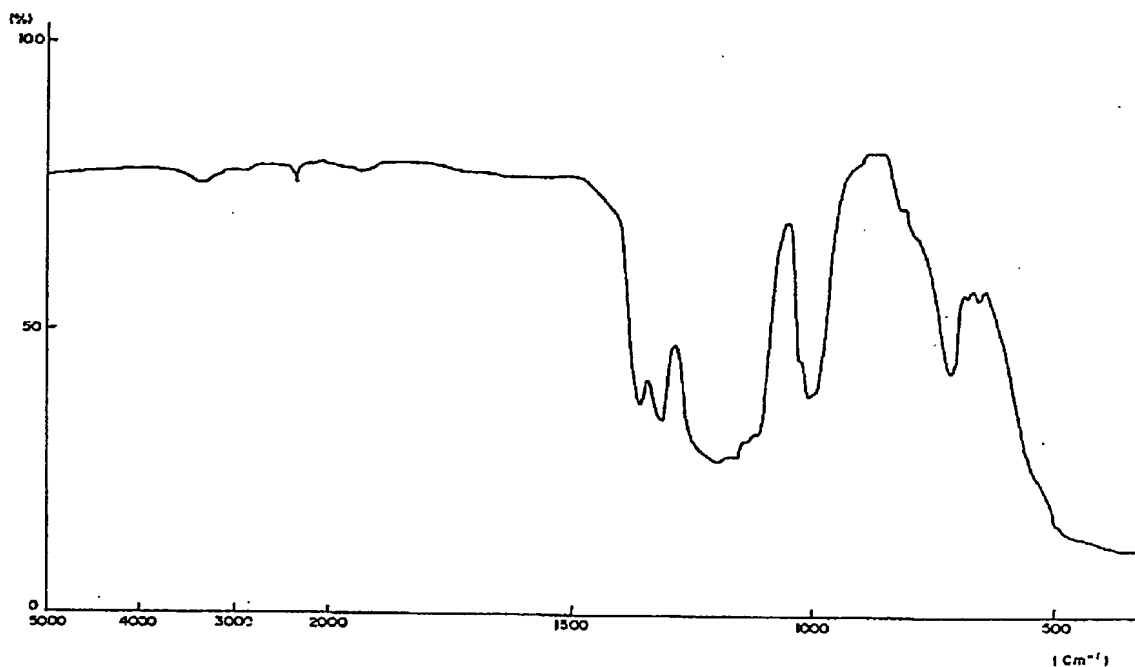
であることが分かった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例8で得た生成物の赤外分光分析の結果を示すグラフである。

特許出願人 ダイキン工業株式会社
代理人 弁理士 青山 深 ほか1名

第1図



第1頁の続き

⑥Int.Cl. ⁴		識別記号	庁内整理番号
C 07 C	69/708		Z-6917-4H
	93/14		7457-4H
	103/167		8519-4H
	103/34		8519-4H
	103/365		8519-4H
C 08 G	65/22	NQM	6944-4J
	65/32	NQH	6944-4J
C 10 M	105/54		
	107/38		8217-4H
// C 10 N	40:00		F-8217-4H
	40:18		
	50:02		

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 6 年（1994）5 月 10 日

【公開番号】特開平 1-131132

【公開日】平成 1 年（1989）5 月 24 日

【年通号数】公開特許公報 1-1312

【出願番号】特願昭 63-137664

【国際特許分類第 5 版】

C08G	65/32	NQJ	9167-4J
C07C	43/13	D	8619-4H
	43/174		8619-4H
	43/178	C	8619-4H
	59/135		8827-4H
	69/708	A	9279-4H
		Z	9279-4H
	235/06		7106-4H
	235/16		7106-4H
C08G	65/32	NQH	9167-4J
C10M	105/54		
	107/38		9159-4H
G11B	5/71		7215-5D
// C10N	40:18		
	40:36		
	50:02		

手続補正書

平成 5年 6月17日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第137664号

2. 発明の名称

含ハロゲンポリエーテルおよびその用途

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ダイキン工業株式会社

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区越見2丁目1番61号
 フイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261
 FAX(06)949-0361

氏名 弁理士(6214) 青 山 基

5. 補正命令の日付

自 発(審査請求と同時)

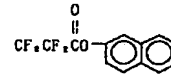
6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

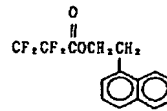
7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、次の箇所を
 補正します。

(1) 第5頁下から第1行および第14頁下か
 ら第1行、



」とあるを、



」と訂正。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.